

100 69983

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau International



(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/055606 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 101/00, A61K 7/48

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00100

(22) Date de dépôt international :
11 janvier 2002 (11.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00480 15 janvier 2001 (15.01.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; Société Anonyme, 14 rue Royale,
F-75008 PARIS (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **L'ALLORET, Florence [FR/FR]**; 43 rue Boussingault,
F-75013 PARIS (FR).

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; c/o BREVALEX, 3, rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.



(54) Title: FOAMING COMPOSITIONS AND EMULSIONS CONTAINING A POLYMER COMPRISING WATER-SOLUBLE UNITS AND LCST UNITS, PARTICULARLY FOR COSMETIC APPLICATIONS

WO 02/055606 A1

(54) Titre : EMULSIONS ET COMPOSITIONS MOUSSANTES CONTENANT UN POLYMERÉ COMPRENANT DES UNITES HYDROSOLUBLES ET DES UNITES LCST, NOTAMMENT POUR DES APPLICATIONS COSMETIQUES

(57) Abstract: The invention relates to foaming compositions and emulsions containing a polymer comprising water-soluble units and LCST units, particularly for cosmetic applications. According to the invention, a polymer is used wherein the LCST units have a demixing temperature in water of between 5 and 40 °C for a mass concentration of 1 %, in order to lower the surface or interfacial tension of the water and encourage the production of foam or emulsion.

(57) Abrégé : L'invention concerne des émulsions et compositions moussantes contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, notamment pour des applications cosmétiques. Selon l'invention, on utilise dans ces compositions un polymère dont les unités à LCST présentent dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%, pour abaisser la tension superficielle ou interfaciale de l'eau et favoriser la production de mousse ou d'émulsion.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EMULSIONS ET COMPOSITIONS MOUSSANTES CONTENANT
UN POLYMERÉ COMPRENANT DES UNITES HYDROSOLUBLES
ET DES UNITES A LCST, NOTAMMENT POUR DES APPLICATIONS
COSMETIQUES

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention concerne une nouvelle utilisation de polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, en particulier dans des émulsions et compositions moussantes notamment cosmétiques.

15 Etat de la technique antérieure

Des polymères comportant des unités hydrosolubles et des unités à LCST ont été décrits dans les documents suivants : D. HOURDET et al., Polymer, 1994, vol. 35, n°12, pages 2624 à 2630 [1] ; F. L'ALLORET et al., Coll. 20 Polym. Sci., 1995, vol. 273, n°12, pages 1163-1173, [2] ; F. L'ALLORET et al., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, vol. 52, n°2, pages 117-128 [3] ; EP-A-0 583 814 [4] et EP-A-0 629 649 [5].

Comme il est décrit dans ces documents, ces polymères comportent des unités hydrosolubles et des unités à LCST qui présentent dans l'eau une température inférieure critique de démixtion. Ainsi, ces unités à LCST sont des unités dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit 30 d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone

de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" ("Lower Critical Solution Temperature"). Pour chaque concentration en polymère, 5 une température de démixtion par chauffage est observée ; elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le polymère est soluble dans l'eau, au-dessus de cette température, le polymère perd sa 10 solubilité dans l'eau.

Aussi, ces polymères présentent des propriétés de gélification de l'eau provoquées par une augmentation de la température. Ces propriétés peuvent être mises à profit en vue d'applications dans le domaine pétrolier, 15 comme il est décrit dans les documents [4] et [5].

WO-A-95/24430 [6] décrit également des copolymères comportant des unités à LCST et des unités sensibles au pH, qui présentent des propriétés de gélification en température. Ces copolymères, sont utilisés pour le 20 relargage contrôlé de principes actifs dans le domaine pharmaceutique et dans le domaine cosmétique, sous forme de particules solides ou dans des formulations telles que des liquides, des gels ou des pommades. Les gels obtenus avec ces copolymères sont opaques et ont 25 une LCST, contrairement aux polymères de l'invention qui comportent des unités LCST mais dont le comportement global n'est pas de type LCST et qui conduisent à des gels transparents.

US-A-5,939,485 [7] et WO 97/00275 [8] décrivent des 30 systèmes polymères à gélification réversible comprenant un composant sensible capable d'agrégation en réponse à

un changement dans un stimulus extérieur et un composant structural. Le stimulus extérieur peut être la température. Le composant sensible peut être un copolymère bloc tel qu'un Poloxamer, par exemple un 5 Pluronic®, qui s'agrège au niveau microscopique au-delà d'une température critique ne correspondant pas à une LCST. On peut aussi utiliser comme composant sensible un tensio-actif non ionique. Ces polymères ont des propriétés de gélification par chauffage et ils peuvent 10 être utilisés dans le domaine pharmaceutique pour la délivrance de médicaments et dans de nombreux autres domaines y compris le domaine des cosmétiques. L'exemple 34 de WO 97/00275 [8] illustre des formulations cosmétiques comprenant le système 15 poloxamer-dérivé acrylique avec addition de tensio-actifs non ioniques, anioniques et cationiques.

Dans ces formulations, le composant sensible du système polymère a un comportement différent de celui d'unités à LCST lors du chauffage. Ainsi, lorsqu'on le 20 chauffe à environ 30-40°C, il présente une température de micellisation, c'est-à-dire une agrégation à l'échelle microscopique, puis lorsqu'on le chauffe davantage, une température de LCST supérieure. Cette LCST correspond à une agrégation à l'échelle 25 macroscopique entre les macromolécules. Il est expliqué dans WO-A-97/00275 [8] aux pages 16 et 17, que la gélification et la LCST sont observées à des températures qui diffèrent d'environ 70°C. Ceci montre que ces polymères sont différents de ceux de notre 30 demande.

On connaît encore par le document WO-A-98/48768 [9] des compositions cosmétiques utilisant un système polymère à thermogélification réversible, comprenant l'acide polyacrylique et un poloxamer. Ce polymère est 5 donc différent des polymères de l'invention.

WO-A-00/35961 [10] décrit la préparation de polymères ayant des propriétés d'épaisseur en température par polymérisation en émulsion et l'utilisation de ces polymères dans des compositions 10 pharmaceutiques et cosmétiques. Ces polymères peuvent être des copolymères ayant des unités hydrosolubles et des unités à LCST à base d'oxyde d'alkylène. Il est prévu d'ajouter des tensio-actifs non ioniques aux polymères pour renforcer leurs propriétés thermo- 15 épaisseuses.

Ainsi, il ressort de ces documents que des polymères comportant des unités hydrosolubles et des unités à LCST ont des propriétés thermogélifiantes ou thermo-épaisseuses.

20

Exposé de l'invention

Selon l'invention, on a découvert que des polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau 25 une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, présentaient de plus la propriété avantageuse d'abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau, et de pouvoir être utilisés de ce fait pour la fabrication 30 de compositions moussantes et d'émulsions.

Aussi, l'invention a pour objet l'utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une 5 concentration massique de 1% dans l'eau, pour abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, l'abaissement de la tension superficielle 10 ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 15 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% dans la gamme de température allant de 5 à 80°C.

Par ailleurs, cet effet d'abaissement de la 15 tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est renforcé lorsque la température devient supérieure à la température de démixtion des unités à LCST. Dans ce cas, l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau 20 est d'au moins 20 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% lorsque la température est supérieure à la température de démixtion des unités à LCST à cette concentration.

Ces propriétés interfaciales des polymères 25 comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST peuvent être mises à profit pour la fabrication de mousses ou d'émulsions huile-dans-eau ou multiple eau-dans huile-dans eau (E/H/E), sans tensio-actif ou contenant une très faible teneur en tensio-actif.

30 Les mousses sont des dispersions de bulles de gaz, en particulier d'air, dans une phase continue aqueuse.

Dans les compositions cosmétiques nettoyantes, la stabilisation de ces bulles est assurée par des tensio-actifs dont la concentration massique varie de 5% à 20%. Ces espèces amphiphiles de faible masse molaire (M<2000 g/mole) présentent le désavantage d'avoir un caractère relativement agressif vis-à-vis de la peau.

Les émulsions huile-dans-eau (H/E) sont des dispersions de globules huileux dans une phase continue aqueuse. La stabilisation des émulsions cosmétiques H/E ou des émulsions multiples E/H/E peut être assurée par des espèces amphiphiles de différentes natures :

- les tensio-actifs, se caractérisant par leur faible masse molaire (<2000 g/mole),
- les gélifiants amphiphiles de type microgels tels que le Pemulen TR1 (Goodrich), et
- les dérivés diméthicone copolyols utilisés en présence d'huile siliconée.

Chacun de ces composés présente des limites d'utilisation :

- les tensio-actifs possèdent un caractère relativement agressif vis-à-vis de la peau ;
- les gélifiants amphiphiles de type microgels sont en nombre restreint et conduisent tous à des textures gélifiées de même type,
- les dérivés diméthicone copolyols sont spécifiques aux huiles siliconées.

D'autre part, la stabilité des émulsions est généralement diminuée lorsque la température augmente, ce qui peut conduire à des phénomènes de déphasage lors du stockage des émulsions en raison des variations de température.

Aussi, pour des applications cosmétiques, il est intéressant de disposer d'agents :

- permettant de stabiliser des mousses et émulsions cosmétiques, notamment sur une large gamme de température (5°C-80°C),
- 5 - peu agressifs pour la peau, et
- pouvant conduire à une large gamme de textures, fluides ou épaissees/gélifiées.

10 Selon l'invention, on a trouvé que les polymères comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST présentant des températures de démixtion appropriées, permettaient d'obtenir des mousses et des émulsions sans tensio-actif ou en contenant une très 15 faible teneur, donc peu agressives pour la peau, stables dans la gamme de température allant de 5 à 80°C et pouvant conduire à une large gamme de textures.

Aussi, l'invention a également pour objet une composition moussante comprenant une phase aqueuse 20 contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

Elle concerne encore une émulsion huile-dans-eau 25 comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse, dans laquelle la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

L'invention concerne aussi une émulsion eau-dans-huile-dans eau comprenant une émulsion eau-dans huile dispersée dans une phase aqueuse externe, dans laquelle la phase aqueuse externe 5 comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

Les polymères utilisés dans l'invention peuvent 10 être des polymères séquencés (ou blocs), ou des polymères greffés, qui comprennent, d'une part, des unités hydrosolubles et, d'autre part, des unités à LCST telles que définies ci-dessus.

Les polymères employés dans le cadre de 15 l'invention peuvent donc être des polymères séquencés, comprenant par exemple des séquences hydrosolubles alternées avec des séquences à LCST.

Ces polymères peuvent également se présenter sous 20 la forme de polymères greffés dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles, porteur de greffons à LCST. Ces polymères peuvent également se présenter sous la forme de polymères greffés dont le squelette est formé d'unités à LCST, porteur de greffons hydrosolubles.

25 Ces structures peuvent être partiellement réticulées.

On précise que dans le présent texte, les termes "unité hydrosoluble" et "unité à LCST" n'incluent pas les groupes liant entre elles, d'une part, les unités hydrosolubles et, d'autre part, les unités à LCST, les 30 groupes de liaison étant issus de la réaction des sites

réactifs portés, d'une part, par des précurseurs des unités hydrosolubles et, d'autre part, par des précurseurs des unités à LCST.

Les unités hydrosolubles de ces polymères sont des 5 unités solubles dans l'eau, à une température de 5°C à 80°C, à raison d'au moins 10 g/l, de préférence d'au moins 20 g/l.

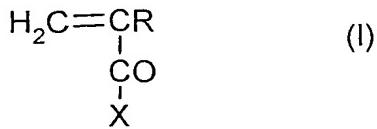
Toutefois, on entend également par unités hydrosolubles, des unités ne possédant pas 10 obligatoirement la solubilité ci-dessus mentionnée, mais qui en solution aqueuse à 1% en poids, de 5°C à 80°C, permettent l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et transparente, c'est-à-dire ayant une valeur de transmittance maximum 15 de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%.

Ces unités hydrosolubles ne présentent pas de 20 température de démixtion par chauffage de type LCST.

Ces unités hydrosolubles peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, ou par polycondensation, ou encore peuvent être constituées par des polymères naturels ou naturels 25 modifiés existants.

A titre d'exemple, on peut citer les monomères suivants, qui sont susceptibles d'être employés pour former lesdites unités hydrosolubles, seuls ou en mélange :

- 30 - l'acide (méth)acrylique ;
- les monomères vinyliques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇, et
- X est choisi parmi :

5 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement 10 sulfonique (-SO₃⁻), sulfate (-SO₄⁻), phosphate (-PO₄H₂) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH₂) ; amine secondaire (-NHR₁) , tertiaire (-NR₁R₂) ou quaternaire (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, 15 saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 7 ; et

15 - les groupements -NH₂, -NHR₄ et -NR₄R₅ dans lesquels R₄ et R₅ sont indépendamment l'un de l'autre 20 des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R₄ + R₅ ne dépasse pas 7, lesdits R₄ et R₅ étant éventuellement substitués par un atome d'halogène 25 (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; sulfonique (-SO₃⁻) ; sulfate (-SO₄⁻) ; phosphate (-PO₄H₂) ; amine primaire (-NH₂) ; amine secondaire (-NHR₁) , tertiaire (-NR₁R₂) et/ou quaternaire (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre,

- un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de $R_4 + R_5 + R_1 + R_2 + R_3$ ne dépasse pas 7 ;
- 5 - l'anhydride maléique ;
- l'acide itaconique ;
- l'alcool vinylique de formule $CH_2=CHOH$;
- l'acétate de vinyle de formule $CH_2=CH-OCOCH_3$;
- les N-vinyllactames tels que la N-vinylpyrrolidone,
10 la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;
- les vinyléthers de formule $CH_2=CHOR_6$ dans laquelle R_6 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 carbones ;
- les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le
15 styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et
- la vinylacétamide.
- Parmi les polycondensats et les polymères naturels ou naturels modifiés susceptibles de constituer tout ou
20 partie des unités hydrosolubles, on peut citer :
- les polyuréthanes hydrosolubles,
- la gomme de xanthane, notamment celle commercialisée sous les dénominations Keltrol T et Keltrol SF par Kelco ; ou Rhodigel SM et Rhodigel 200
25 de Rhodia ;
- les alginates (Kelcosol de Monsanto) et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol (Kelcoloid LVF de Kelco) ;
- les dérivés de cellulose et notamment la
30 carboxyméthylcellulose (Aquasorb A500, Hercules),

l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée ;

- les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar,
5 l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium (Jaguar XC97-1, Rhodia), le chlorure de guar hydroxypropyl tri-méthyl ammonium.

On peut également citer la polyéthylène imine.

De préférence, les unités hydrosolubles ont une
10 masse molaire allant de 1000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé.

Ces unités hydrosolubles ont de préférence une masse molaire allant de 500 g/mole à 100 000 g/mole
15 lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou bien lorsqu'elles constituent les greffons d'un polymère greffé ou en peigne.

On peut définir les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention, comme étant des unités dont
20 la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit d'unités présentant une température de démixtion par chauffage (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. La température de démixtion minimale obtenue en
25 fonction de la concentration en polymère est appelée "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). Pour chaque concentration en polymère, une température de démixtion par chauffage est observée ; elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la
30 courbe. En dessous de cette température, le polymère

est soluble dans l'eau ; au dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

Par soluble dans l'eau à la température T, on entend que les unités présentent une solubilité à T, 5 d'au moins 1 g/l, de préférence d'au moins 2 g/l.

La mesure de la LCST peut se faire visuellement : on détermine la température à laquelle apparaît le point de trouble de la solution aqueuse ; ce point de trouble se traduit par l'opacification de la solution, 10 ou perte de transparence.

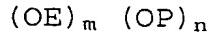
D'une manière générale, une composition transparente aura une valeur de transmittance maximum de la lumière, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm, à travers un échantillon 15 de 1 cm d'épaisseur, d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%.

La transmittance peut être mesurée en plaçant un échantillon de 1 cm d'épaisseur dans le rayon lumineux d'un spectrophotomètre travaillant dans les longueurs 20 d'onde du spectre lumineux.

Les unités à LCST des polymères utilisés dans l'invention peuvent être constituées d'un ou plusieurs des polymères suivants :

- les polyéthers tels que le poly oxyde 25 d'éthylène (POE), le poly oxyde de propylène (POP), les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),
- le polyvinylméthyléther,
- le polyN-isopropylacrylamide et le polyN- 30 éthylacrylamide, et
- le polyvinylcaprolactame.

De préférence, les unités à LCST sont constituées de polyoxyde de propylène (POP)_n avec n étant un nombre entier de 10 à 50, ou de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), 5 représentés par la formule :



dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

10 De préférence, la masse molaire de ces unités à LCST est de 500 à 5300 g/mole, notamment de 1500 à 4000 g/mole.

On a constaté que la répartition statistique des motifs OE et OP se traduit par l'existence d'une 15 température inférieure critique de démixtion, au-delà de laquelle une séparation de phases macroscopique est observée. Ce comportement est différent de celui des copolymères (OE) (OP) à blocs, qui micellisent au delà d'une température critique dite de micellisation 20 (agrégation à l'échelle microscopique).

Les unités à LCST peuvent donc notamment être issues de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, aminés, notamment monoaminés, diaminés ou triaminés. Parmi les unités à LCST 25 commercialement disponibles, on peut citer les copolymères vendus sous la dénomination Jeffamine par HUNTSMAN, et notamment la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 et la Jeffamine XTJ-509 (ou T-3000).

30 Les unités à LCST peuvent également être issues de copolymères OE/OP statistiques à extrémités OH, tels

que ceux vendus sous la dénomination Polyglycols P41 et B11 par Clariant.

On peut aussi utiliser dans l'invention comme unités à LCST, les dérivés polymériques et 5 copolymériques N-substitués de l'acrylamide, ayant une LCST, ainsi que le polyvinyl caprolactame et les copolymères de vinylcaprolactame.

A titre d'exemples de dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide ayant une LCST, on peut 10 citer le poly N-isopropylacrylamide, le poly N-éthylacrylamide et les copolymères de N-isopropylacrylamide (ou de N-éthylacrylamide) et d'un monomère vinylique ayant la formule (I) donnée ci-dessus, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride 15 maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

La masse molaire de ces polymères est de 20 préférence de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

La synthèse de ces polymères peut être réalisée par polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminoéthanethiol, 25 en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des unités LCST ayant une extrémité réactive aminée.

A titre d'exemples de copolymères de vinylcaprolactame, on peut citer les copolymères de vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique ayant la 30 formule (I) donnée ci-dessus, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la

vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

La masse molaire de ces polymères ou copolymères de vinylcaprolactame est généralement de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mol.

La synthèse de ces composés peut être réalisée par 10 polymérisation radicalaire à l'aide d'un couple d'amorceurs tel que le chlorhydrate d'aminoéthanethiol, en présence de persulfate de potassium, afin d'obtenir des unités LCST ayant une extrémité réactive aminée.

La proportion massique des unités à LCST dans le 15 polymère final est de préférence de 5% à 70%, notamment de 20% à 65%, et particulièrement de 30% à 60% en poids, par rapport au polymère final.

Comme défini précédemment, la température de démixtion desdites unités à LCST est de 5°C à 40°C, de 20 préférence elle est de 10°C à 35°C, pour une concentration massique dans l'eau, de 1% en poids desdites unités à LCST.

Les polymères employés dans le cadre de l'invention peuvent être aisément préparés par l'homme 25 du métier sur la base de ses connaissances générales, en utilisant des procédés de greffage, de copolymérisation ou de réaction de couplage.

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère greffé, notamment présentant un 30 squelette hydrosoluble avec des chaînes latérales à LCST, il est possible de le préparer par greffage des

unités à LCST ayant au moins une extrémité réactive, notamment aminée, sur un polymère hydrosoluble formant le squelette, portant au minimum 10% (en mole) de groupes réactifs tels que des fonctions acides carboxyliques. Cette réaction peut s'effectuer en présence d'un carbodiimide tel que le dicyclohexylcarbodiimide ou le chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide, dans un solvant tel que la N-méthylpyrrolidone ou l'eau.

Une autre possibilité pour préparer des polymères greffés consiste à copolymériser par exemple un macromonomère à LCST (chaîne à LCST précédemment décrite avec une extrémité vinylique) et un monomère vinylique hydrosoluble tel que l'acide acrylique ou les monomères vinyliques ayant la formule (I).

Lorsque le polymère final se présente sous la forme d'un polymère à blocs, il est possible de le préparer par couplage entre des unités hydrosolubles et des unités à LCST, ces unités ayant à chaque extrémité des sites réactifs complémentaires.

Dans le cas des procédés de greffage et des procédés de couplage, les sites réactifs des unités à LCST peuvent être des fonctions amines notamment monoamines, diamines ou triamines, et des fonctions OH. Dans ce cas, les sites réactifs des unités hydrosolubles peuvent être des fonctions acides carboxyliques.

Comme on l'a vu précédemment, les compositions moussantes de l'invention comportent une phase aqueuse contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, tel que

défini ci-dessus. Généralement, la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est égale ou inférieure à 5%, de préférence de 0,01 à 5% et mieux de 0,02 à 4% du poids de la phase aqueuse.

5 La phase aqueuse peut comprendre de plus un tensio-actif moussant en faible quantité, par exemple à une concentration massique égale ou inférieure à 5%, de préférence égale ou inférieure à 4% en poids par rapport au poids de phase aqueuse.

10 Les tensio-actifs moussants utilisés peuvent être des tensioactifs non ioniques, anioniques, amphotères ou zwitterioniques. De préférence, le ou les tensio-actifs moussants sont choisis parmi les tensio-actifs non ioniques.

15 Comme tensioactifs non ioniques, on peut citer par exemple les alkylpolyglycosides (APG), les esters de polyols et d'acides gras, les esters de polyéthylène glycols et d'acide gras, les dérivés d'alcools gras et de polyols (éthers), et les dérivés oxyalkylénés
20 (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de ces composés. On peut citer aussi les esters de maltose, les alcools gras polyglycérolés, les dérivés de glucamine comme l'éthyl-2 hexyl oxycarbonyl N-méthyl glucamine, et leurs mélanges.

25 Comme alkylpolyglucosides, on peut citer par exemple le décylglucoside (Alkyl-C9/C11-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination MYDOL 10 par la société Kao Chemicals, le produit commercialisé sous la dénomination PLANTAREN
30 2000 UP et PLANTACARE 2000 UP par la société Henkel, et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS

10 par la société Seppic ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX CG 110 par la Société Seppic ou sous la dénomination LUTENSOL GD 70 par la Société BASF ; le 5 laurylglucoside comme les produits commercialisés sous les dénominations PLANTAREN 1200 N et PLANTACARE 1200 par la société Henkel ; et le coco-glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination PLANTACARE 818/UP par la société Henkel, et leurs mélanges.

10 Les dérivés de maltose sont par exemple ceux décrits dans le document EP-A-566438 [11], tels que l'O-octanoyl-6'-D-maltose, ou encore le O-dodécanoyle-6'-D-maltose décrit dans le document FR-2,739,556 [12].

15 Parmi les alcools gras polyglycérolés, on peut citer le dodécanediol polyglycérolé (3,5 moles de glycérol), produit commercialisé sous la dénomination CHIMEXANE NF par la société Chimex.

20 Comme tensioactifs anioniques, on peut utiliser par exemple les carboxylates, les dérivés des aminoacides, les alkyl sulfates, les alkyl éther sulfates, les sulfonates, les iséthionates, les taurates, les sulfosuccinates, les alkylsulfoacétates, les phosphates et alkylphosphates, les polypeptides, les dérivés anioniques d'alkyl polyglucoside, les 25 savons d'acides gras, et leurs mélanges.

Comme carboxylates, on peut citer par exemple les sels alcalins de N-acylaminoacides ; les amidoéthercarboxylates (AEC) comme le lauryl amidoéther carboxylate de sodium (3 OE) commercialisé sous la 30 dénomination AKYPO FOAM 30 par la société Kao Chemicals ; les sels d'acides carboxyliques

polyoxyéthylénés, comme le lauryl éther carboxylate de sodium (C12-14-16 65/25/10) oxyéthyléné (6 OE) commercialisé sous la dénomination AKYPO SOFT 45 NV par la société Kao Chemicals ; les acides gras d'huile d'olive polyoxyéthylénés et de carboxyméthyl, comme le produit commercialisé sous la dénomination OLIVEM 400 par la société Biologia E Tecnologia ; le tri-décyl éther carboxylate de sodium oxyéthyléné (6 OE) commercialisé sous la dénomination NIKKOL ECTD-6NEX par la société Nikkol ; le 2-(2-Hydroxyalkyloxy) acétate de sodium commercialisé sous la dénomination BEAULIGHT SHAA par la société SANYO.

Les dérivés des aminoacides peuvent être choisis par exemple parmi les sarcosinates et notamment les acylsarcosinates comme le lauroylsarcosinate de sodium commercialisé sous la dénomination SARKOSYL NL 97 par la société Ciba ou commercialisé sous la dénomination ORAMIX L 30 par la société Seppic, le myristoyl sarcosinate de sodium, commercialisé sous la dénomination NIKKOL SARCOSINATE MN par la société Nikkol, le palmitoyl sarcosinate de sodium, commercialisé sous la dénomination NIKKOL SARCOSINATE PN par la société Nikkol ; les alaninates comme le N-lauroyl-N-méthylamidopropionate de sodium commercialisé sous la dénomination SODIUM NIKKOL ALANINATE LN 30 par la société Nikkol ou commercialisé sous la dénomination ALANONE ALE par la société Kawaken, et le N-lauroyl N-méthylalanine triéthanolamine, commercialisé sous la dénomination ALANONE ALTA par la société Kawaken ; les N-acylglutamates comme le mono-cocoylglutamate de triéthanolamine commercialisé sous la dénomination

ACYLGLUTAMATE CT-12 par la société Ajinomoto, le lauroyl-glutamate de triéthanolamine commercialisé sous la dénomination ACYLGLUTAMATE LT-12 par la société Ajinomoto et le N-lauroyl-L-glutamate monosodique commercialisé sous la dénomination AMISOFT LS-11 par la société Ajinomoto ; les aspartates comme le mélange de N-lauroylaspartate de triéthanolamine et de N-myristoylaspartate de triéthanolamine, commercialisé sous la dénomination ASPARACK LM-TS2 par la société Mitsubishi ; les citrates, et leurs mélanges.

Comme dérivés de la glycine, on peut citer le N-cocoylglycinate de sodium et le N-cocoylglycinate de potassium comme les produits commercialisés sous les dénominations AMILITE GCS-12 et AMILITE GCK-12 par la société Ajinomoto.

Comme alkyl éther sulfates, on peut citer par exemple le lauryl éther sulfate de sodium (C12-14 70/30) (2,2 OE) commercialisé sous les dénominations SIPON AOS 225 ou TEXAPON N702 PATE par la société Henkel, le lauryl éther sulfate d'ammonium (C12-14 70/30) (3 OE) commercialisé sous la dénomination SIPON LEA 370 par la société Henkel, l'alkyl (C12-C14) éther (9 OE) sulfate d'ammonium commercialisé sous la dénomination RHODAPEX AB/20 par la société Rhodia Chimie.

Comme sulfonates, on peut citer par exemple les alpha-oléfines sulfonates comme l'alpha-oléfine sulfonate de sodium (C14-16) commercialisé sous la dénomination BIO-TERGE AS-40 par la société Stepan, commercialisé sous les dénominations WITCONATE AOS PROTEGE et SULFRAMINE AOS PH 12 par la société Witco ou

commercialisé sous la dénomination BIO-TERGE AS-40 CG par la société Stepan, l'oléfine sulfonate de sodium secondaire commercialisé sous la dénomination HOSTAPUR SAS 30 par la société Clariant ; les alkyl aryl sulfonates linéaires comme le xylène sulfonate de sodium commercialisé sous les dénominations MANROSOL SXS30, MANROSOL SXS40, MANROSOL SXS93 par la société Manro.

10 Comme iséthionates, on peut citer les acyliséthionates comme le cocoyl-iséthionate de sodium, tel que le produit commercialisé sous la dénomination JORDAPON CI P par la société Jordan.

15 Comme taurates, on peut citer le sel de sodium de méthyltaurate d'huile de palmiste commercialisé sous la dénomination HOSTAPON CT PATE par la société Clariant ; les N-acyl N-méthyltaurates comme le N-cocoyl N-méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination HOSTAPON LT-SF par la société Clariant ou commercialisé sous la dénomination NIKKOL CMT-30-T par 20 la société Nikkol, le palmitoyl méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination NIKKOL PMT par la société Nikkol.

25 Comme sulfosuccinates, on peut citer par exemple le mono-sulfosuccinate d'alcool laurylique (C12/C14 70/30) oxyéthyléné (3 OE) commercialisé sous les dénominations SETACIN 103 SPECIAL, REWOPOL SB-FA 30 K 4 par la société Witco, le sel di-sodique d'un hémi-sulfosuccinate des alcools C12-C14, commercialisé sous la dénomination SETACIN F SPECIAL PASTE par la société 30 Zschimmer Schwarz, l'oléamidosulfosuccinate di-sodique oxyéthyléné (2 OE) commercialisé sous la dénomination

STANDAPOL SH 135 par la société Henkel, le mono-sulfosuccinate d'amide laurique oxyéthyléné (5 OE) commercialisé sous la dénomination LEBON A-5000 par la société Sanyo, le sel di-sodique de mono-sulfosuccinate de lauryl citrate oxyéthyléné (10 OE) commercialisé sous la dénomination REWOPOL SB CS 50 par la société Witco, le mono-sulfosuccinate de mono-éthanolamide ricinoléique commercialisé sous la dénomination REWODERM S 1333 par la société Witco.

10 Comme phosphates et alkylphosphates, on peut citer par exemple les monoalkylphosphates et les dialkylphosphates, tels que le monophosphate de lauryle commercialisé sous la dénomination MAP 20 par la société Kao Chemicals, le sel de potassium de l'acide dodécyolphosphorique, mélange de mono- et di-ester (diester majoritaire) commercialisé sous la dénomination CRAFOL AP-31 par la société Cognis, le mélange de monoester et de di-ester d'acide octylphosphorique, commercialisé sous la dénomination CRAFOL AP-20 par la société Cognis, le mélange de monoester et de diester d'acide phosphorique de 2-butyloctanol éthoxylé (7 moles d'OE), commercialisé sous la dénomination ISOFOL 12 7 EO-PHOSPHATE ESTER par la société Condea, le sel de potassium ou de triéthanolamine de mono-alkyl (C₁₂-C₁₃) phosphate commercialisé sous les références ARLATONE MAP 230K-40 et ARLATONE MAP 230T-60 par la société Uniqema, le lauryl phosphate de potassium commercialisé sous la dénomination DERMALCARE MAP XC-99/09 par la société Rhodia Chimie.

Les polypeptides sont obtenus par exemple par condensation d'une chaîne grasse sur les aminoacides de céréale et notamment du blé et de l'avoine. Comme polypeptides, on peut citer par exemple le sel de 5 potassium de la lauroyl protéine de blé hydrolysée, commercialisé sous la dénomination AMINOFOAM W OR par la société Croda, le sel de triéthanolamine de cocoyl protéine de soja hydrolysée, commercialisé sous la dénomination MAY-TEIN SY par la société Maybrook, le 10 sel de sodium des lauroyl amino-acides d'avoine, commercialisé sous la dénomination PROTEOL OAT par la société Seppic, l'hydrolysat de collagène greffé sur l'acide gras de coprah, commercialisé sous la dénomination GELIDERM 3000 par la société Deutsche 15 Gelatine, les protéines de soja acylées par des acides de coprah hydrogénés, commercialisées sous la dénomination PROTEOL VS 22 par la société Seppic.

Les dérivés anioniques d'alkyl-polyglucosides peuvent être notamment des citrates, tartrates, 20 sulfosuccinates, carbonates et éthers de glycérol obtenus à partir des alkyl polyglucosides. On peut citer par exemple le sel de sodium d'ester tartrique de cocoylpolyglucoside (1,4), commercialisé sous la dénomination EUCAROL AGE-ET par la société Cesalpinia, 25 le sel di-sodique d'ester sulfosuccinique de cocoylpolyglucoside (1,4), commercialisé sous la dénomination ESSAI 512 MP par la société Seppic, le sel de sodium d'ester citrique de cocoyl polyglucoside (1,4) commercialisé sous la dénomination EUCAROL AGE- 30 EC® par la société Cesalpinia. Un autre dérivé d'holoside anionique peut être le dodécyl-D-galactoside

uronate de sodium commercialisé sous la dénomination DODECYL-D-GALACTOSIDE URONATE DE SODIUM par la société SOLIANCÉ.

Les savons d'acide gras qui peuvent être utilisés comme tensioactifs anioniques sont des acides gras d'origine naturelle ou synthétique, salifiés par une base minérale ou organique. La chaîne grasse peut comporter de 6 à 22 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone. La base minérale ou organique peut être choisie parmi les métaux alcalins ou alcalino-terreux, les aminoacides et les aminoalcools. Comme sels, on peut utiliser par exemple les sels de sodium, de potassium, de magnésium, de triéthanolamine, de N-méthylglucamine, de lysine et d'arginine. Comme savons, on peut citer par exemple les sels de potassium ou de sodium des acides laurique, myristique, palmitique, stéarique (laurate, myristate, palmitate et stéarate de potassium ou de sodium), et leurs mélanges.

Comme tensioactifs amphotères et zwitterioniques, on peut utiliser par exemple, les bétaines, les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, les dérivés de la glycine, les sultaines, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.

Comme bétaines, on peut citer par exemple la cocobétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination DEHYTON AB-30 par la société Henkel, la laurylbétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination GENAGEN KB par la société Clariant, la laurylbétaïne oxyéthylénée (10 OE), comme le produit commercialisé sous la dénomination LAURYLETHER(10

OE)BETAINE par la société Shin Nihon Rica, la stéarylbétaïne oxyéthylénée (10 OE) comme le produit commercialisé sous la dénomination STEARYLEETHER(10 OE)BETAINE par la société Shin Nihon Rica.

5 Parmi les N-alkylamidobétaines et leurs dérivés, on peut citer par exemple la cocamidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination LEBON 2000 HG par la société Sanyo, ou commercialisée sous la dénomination EMPIGEN BB par la société Albright & 10 Wilson, la lauramidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination REWOTERIC AMB12P par la société Witco.

Comme sultaïnes, on peut citer le cocoyl-amidopropylhydroxy-sulfobétaine commercialisé sous la dénomination CROSLTAINE C-50 par la société Croda.

15 Comme alkyl polyaminocarboxylates (APAC), on peut citer le cocoylpolyamino-carboxylate de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 CX/C, et AMPHOLAK 7 CX par la société Akzo Nobel, le stéaryl-polyamidocarboxylate de sodium commercialisé sous la 20 dénomination AMPHOLAK 7 TX/C par la société Akzo Nobel, la carboxyméthyloléyl-polypropylamine de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK X07/C par la société Akzo Nobel.

Comme alkylamphoacétates, on peut citer par 25 exemple le N-cocoyl-N-carboxyméthoxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-di-sodique (nom CTFA : disodium cocamphodiacetate) comme le produit commercialisé sous la dénomination MIRANOL C2M CONCENTRE NP par la société Rhodia Chimie, et le N- 30 cocoyl-N-hydroxyéthyl-N-carboxyméthyl-éthylènediamine N-sodique (nom CTFA : sodium cocamphoacétate).

Parmi ces tensioactifs, ceux pouvant se présenter sous forme de poudre sont par exemple le cocoylisethionate de sodium, le mono-sulfosuccinate de mono-éthanolamide ricanoléique commercialisé sous la 5 dénomination REWODERM S 1333 par la société Witco, le N-lauroyl-L-glutamate monosodique (Amisoft LS-11), et le palmitoyl méthyltaurate de sodium commercialisé sous la dénomination NIKKOL PMT par la société Nikkol.

Dans le cas des émulsions huile-dans-eau de 10 l'invention, la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, tel que défini ci-dessus et la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est inférieure ou égale à 5%, de préférence de 0,01 à 5% et mieux 0,02 15 à 4% en poids de phase aqueuse.

La phase aqueuse peut contenir de plus un tensioactif émulsionnant additionnel en quantité très faible, ne dépassant pas 1%.

Comme tensio-actifs émulsionnants, on peut citer 20 notamment des émulsionnats non-ioniques et par exemple les produits d'addition de 1 à 200 moles d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène sur des esters partiels de polyols ayant 2 à 16 atomes de carbone et d'acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone comme les 25 esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-100, le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40 ; les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle, le tristéarate de sorbitane et les stéarates de sorbitane 30 oxyéthylénés disponibles sous les dénominations

commerciales Tween® 20 ou Tween® 60, les esters de sucres comme le stéarate de sucre, et leurs mélanges.

Dans les compositions moussantes et les émulsions de l'invention, la phase aqueuse peut être constituée 5 par un milieu physiologiquement acceptable permettant une application topique et notamment cosmétique.

On entend dans la présente demande par "milieu physiologiquement acceptable" un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau y 10 compris le cuir chevelu, les ongles, les muqueuses, les yeux et les cheveux ou toute autre zone cutanée du corps.

Le milieu physiologiquement acceptable des émulsions et compositions moussantes de l'invention 15 comprend de l'eau. La quantité d'eau peut aller de 20 à 99,98% en poids et de préférence de 40 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition.

L'eau utilisée peut être autre de l'eau, une eau florale telle que l'eau de bleuet, une eau minérale 20 telle que l'eau de Vittel, l'eau de LUCAS ou l'eau de la Roche Posay et/ou une eau thermale.

Le milieu physiologiquement acceptable peut contenir, autre l'eau, un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools inférieurs comportant de 1 à 8 atomes 25 de carbone, tels que l'éthanol ; les polyols tels que la glycérine ; les glycols comme le butylène glycol, l'isoprène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols tels que le PEG-8 ; le sorbitol ; les sucres tels que le glucose, le fructose, le 30 maltose, le lactose et le sucre ; et leurs mélanges. La quantité de solvant(s) peut aller de 0,5 à 30% en

poids et de préférence de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

La phase huileuse présente dans les émulsions et éventuellement présente dans les compositions 5 moussantes peut être constituée de tous les corps gras utilisés dans le domaine cosmétique.

La phase huileuse comporte de préférence au moins une huile.

Comme huiles utilisables dans la composition de 10 l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant 15 de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, 20 d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de 25 karité ;
- les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules R^1COOR^2 et R^1OR^2 dans laquelle R^1 représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et R^2 30 représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par

exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate 5 d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de 10 polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine 15 minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de parléam ; - des huiles essentielles naturelles ou synthétiques 20 telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétiver, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de 25 bergamote ; - les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2- 30 undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;

- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
- les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes 5 (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl-siloxanes, les diphényl-10 diméthicones, les diphénylméthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée" dans la liste 20 des huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

Les autres corps gras pouvant être présents dans 25 la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les 30 cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les

cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-5 alkyldimethicone et la trifluoropropyldimethicone ; et les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations "KSG" par la société Shin-Etsu, sous les dénominations "Trefil", "BY29" ou "EPSX" par la société Dow Corning ou sous les 10 dénominations "Gransil" par la société Grant Industries.

Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de 15 consistance ou de texture, souhaitées.

Quand elle est présente, la quantité de phase huileuse peut aller par exemple de 0,01 à 50 % en poids et de préférence de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les émulsions et compositions moussantes de l'invention peuvent encore contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que les charges minérales ou organiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles, les 25 conservateurs, les gélifiants, les plastifiants, les antioxydants, les parfums, les absorbeurs d'odeur, les filtres UV, les séquestrants (EDTA), les ajusteurs de pH acides ou basiques ou des tampons, et des matières colorantes (pigments ou colorants ou nacres). Dans le 30 cas des émulsions, ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase huileuse, dans la

phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques. Les quantités de ces différents additifs sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, et par exemple de 0,01 à 20% du poids total de la 5 composition. Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter aux compositions moussantes et émulsions selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à ces compositions ne soient 10 pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du 15 corps ou de la rigidité à la composition et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage. Comme charges, on peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le nitrure de bore, l'oxychlorure de bismuth, le kaolin, les poudres de Nylon telles que 20 Nylon-12 (Orgasol commercialisé par la société Atochem), les poudres de polyéthylène, le Téflon (poudres de polymères de tétrafluoroéthylène), les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, l'amidon éventuellement 25 modifié, des microsphères de copolymères, telles que celles commercialisées sous les dénominations Expancel par la société Nobel Industrie, les microéponges comme le Polytrap commercialisé par la société Dow Corning, les microbilles de résine de silicium telles que celles 30 commercialisées par la société Toshiba sous la dénomination Tospearl, le carbonate de calcium

précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads de la Société Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, et leurs mélanges.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes (nanopigments de dioxyde de titane), les nanozincs (nanopigments d'oxyde de zinc), le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques comme les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques.

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Dans le cas des émulsions, on peut en particulier ajouter à celles-ci un agent gélifiant afin de régler la texture de l'émulsion et d'accéder à une large gamme de textures allant du lait à la crème.

5 Les gélifiants utilisables peuvent être des gélifiants hydrophiles. A titre d'exemples de gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères carboxyvinyliques (carbomer), les copolymères acryliques tels que les copolymères 10 d'acrylates/alkylacrylates, les polyacrylamides, les polysaccharides, les gommes naturelles et les argiles.

Les compositions moussantes et émulsions de l'invention peuvent se présenter notamment sous la forme d'une composition cosmétique, de maquillage, de 15 nettoyage ou de soin, susceptible d'être appliquée sur la peau y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

20 Comme produit de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau (du corps ou du visage), les compositions moussantes selon l'invention peuvent être utilisées de deux façons :

- la première utilisation consiste à étaler le gel dans 25 les mains, à l'appliquer sur le visage ou sur le corps puis à le masser en présence d'eau pour développer la mousse directement sur le visage ou le corps,
- l'autre utilisation possible de ce type de produit consiste à développer la mousse dans les paumes des 30 mains avant d'être appliquée sur le visage ou le corps.

Si la composition est suffisamment fluide, elle peut être conditionnée en flacon air spray ou aérosol automoussant. Le produit est alors délivré sous forme de mousse qui s'applique directement sur la peau ou les cheveux.

Dans tous les cas, la mousse est ensuite rincée.

Un autre objet de l'invention consiste en un procédé cosmétique de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.

Les émulsions selon l'invention peuvent être utilisées dans beaucoup d'applications cosmétiques ou dermatologiques, notamment pour le traitement, le soin et/ou le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses (lèvres), du cuir chevelu et/ou des fibres kératiniques (cheveux ou cils), et/ou pour protéger la peau des rayons U.V.

Aussi, la présente invention a pour objet l'utilisation cosmétique de l'émulsion cosmétique telle que définie ci-dessus, pour le traitement, le soin, la protection et/ou le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses, du cuir chevelu et/ou des fibres kératiniques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée à titre illustratif et non limitatif.

Description détaillée des modes de réalisation

Les exemples suivants illustrent l'utilisation de polymères comportant des unités hydrosolubles et des 5 unités à LCST pour la réalisation de compositions moussantes et d'émulsions.

Les polymères utilisés dans ces exemples sont constitués par un squelette d'acide polyacrylique (PAA) portant des chaînes latérales ou greffons constituées 10 par des unités à LCST. Ils sont caractérisés par la masse molaire du squelette hydrosoluble (acide polyacrylique), la nature chimique des chaînes à LCST, leur proportion massique dans le polymère et leur masse molaire.

15 Les caractéristiques des polymères utilisés sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

	Squelette hydrosoluble	Greffons (unités à LCST)	Proportion : unités à LCST dans polymère final (en poids)	Taux de greffage (% en mole)
Polymère 1	Acide polyacrylique; PM=450000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	51 %	3,9%
Polymère 2	Acide polyacrylique; PM=550000	PolyN-isopropylacrylamide (pNIPAM) PM= 10 000	49 %	0,9%
Polymère 3	Acide polyacrylique; PM=750000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	45 %	3,1%

Préparation du Polymère 1

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant, on dissout 3 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 450 000 g/mole (Aldrich) dans 220 ml de N-méthyl pyrrolidone sous agitation à 60°C pendant 12 heures.

On dissout 4,181 grammes de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé, de masse molaire 2600 g/mole ayant un point de trouble, à une concentration de 1% en poids dans l'eau, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 50 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation, à 20°C, pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique, sous vive agitation à 60°C.

On dissout 2,158 grammes de dicyclohexylcarbodiimide dans 30 ml de N-méthylpyrrolidone sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel contenant l'acide polyacrylique et le copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé, sous vive agitation à 60°C. On agite le mélange final pendant 12 heures à 60°C.

On refroidit le mélange à 20°C puis on le place dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 heures. Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont éliminés par filtration du milieu réactionnel.

Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35% (4 fois en excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa

précipitation. Après 12 heures au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le polymère précipité. Celui-ci est séché sous vide à 35°C pendant 24 heures.

5 On récupère 13,55 grammes de solide qui sont dissous dans 2 litres d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration Millipore contenant une membrane dont le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La
10 solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme solide.

On obtient 7,05 grammes d'acide polyacrylique (450 000 g/mole) greffé par 3,9% (en mole) de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé.

15 La proportion massiques des unités à LCST dans le polymère final est de 51%.

Le polymère ainsi obtenu présente une solubilité dans l'eau, à 20°C, d'au moins 10 g/l.

20 Préparation du polymère 2

Le polymère 2 qui comporte des greffons de poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) est préparé par un procédé en 2 étapes :

25 1) Synthèse d'oligomères pNIPAM portant une extrémité réactive aminée

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote sont introduits 8 grammes de N-isopropylacrylamide et 80 ml de diméthylsulfoxyde. Ce mélange est chauffé sous
30 agitation à 29°C à l'aide d'un bain Marie et placé sous un barbotage d'azote. Après 45 minutes, 0,161 gramme de

chlorhydrate d'aminoéthanethiol préalablement dissous dans 4 ml de diméthylsulfoxyde sont ajoutés au milieu réactionnel. 5 minutes après, 0,191 gramme de persulfate de potassium dissous dans 8 ml de 5 diméthylsulfoxyde sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce milieu réactionnel est maintenu sous agitation et atmosphère d'azote pendant 3 heures à 29°C.

Les oligomères de poly N-isopropylacrylamide (pNIPAM) synthétisés sont isolés par précipitation du 10 milieu réactionnel dans un mélange d'acétone (40% en volume) et d'hexane (60%).

2) Greffage des oligomères de pNIPAM sur de l'acide polyacrylique

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un 15 réfrigérant sont dissous dans 100 ml de 1-méthyl 2-pyrrolydone 3 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire 550 000 g/mole, sous agitation à 60°C pendant 12 heures. 3,757 grammes d'oligomères pNIPAM préalablement dissous dans 25 ml de 1-méthyl 2- 20 pyrrolidone sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous agitation. 15 minutes après, 0,776 gramme de dicyclohexylcarbodiimide préalablement dissous dans 25 ml de 1-méthyl 2-pyrrolidone sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel 25 sous vive agitation. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 12 heures à 60°C sous agitation.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à 20°C puis placé dans un réfrigérateur à 4°C pendant 24 heures. Les cristaux de dicyclohexylurée formés sont 30 alors éliminés par filtration. Le polymère est alors neutralisé à l'aide de 19 g de soude à 35% (4 fois en

excès par rapport au nombre de mole d'acide acrylique), ce qui conduit à sa précipitation. Après 12 heures au repos, le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le polymère précipité. Celui-ci est séché 5 sous vide à 35°C pendant 24 heures.

On récupère 10,2 grammes de solide qui sont dissous dans 2 litres d'eau désionisée. Cette solution est ultrafiltrée à l'aide d'un système d'ultrafiltration Millipore contenant une membrane dont 10 le seuil de coupure est fixée à 10 000 Daltons. La solution ainsi purifiée est lyophilisée afin de recueillir le polymère sous forme solide.

On obtient 4,8 grammes d'acide polyacrylique (550 000 g/mole) greffé par 0,9% (en mole) de poly N-isopropylacrylamide.

La proportion massique des unités à LCST dans le polymère final est de 49%.

Préparation du polymère 3

20 Dans un réacteur de 1 litre muni d'un réfrigérant, on dissout 1,51 grammes d'acide polyacrylique de masse molaire moyenne 750 000 g/mole (Aldrich) dans 350 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 12 heures. Le pH du milieu réactionnel est alors ajusté 25 à 8 à l'aide d'une solution de soude 1M.

On dissout 1,60 grammes de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé (Jeffamine M-2005 de Huntsman) dans 100 ml d'eau désionisée sous agitation à 5°C pendant 30 minutes. La solution obtenue est ajoutée 30 goutte à goutte au milieu réactionnel sous vive agitation.

On dissout 1,84 grammes de chlorhydrate de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthyl carbodiimide dans 50 ml d'eau désionisée sous agitation à 20°C pendant 15 minutes. La solution obtenue est ajoutée sous vive agitation, goutte à goutte, au milieu réactionnel précédent qui est alors chauffé à 60°C pendant 6 heures.

Le milieu réactionnel est refroidi à 20°C puis concentré et précipité dans l'acétone. Le polymère sous forme solide est récupéré par filtration et lavé avec un excès d'acétone. La poudre est broyée et séchée sous vide à 35°C.

On obtient 3,33 g d'acide polyacrylique (750 000 g/mole) greffé par 3,1% (en mole) de copolymère (OE)₆(OP)₃₉ statistique mono-aminé (rendement 94%).

On détermine les températures de démixtion des unités à LCST des polymères, soit des unités Jeffamine et des unités pNIPAM.

Ces températures de démixtion sont déterminées par spectroscopie UV visible en mesurant, à une longueur d'onde égale à 500 nm, la transmittance de solutions aqueuses de ces unités en fonction de la température ; la température de démixtion est identifiée à la température au delà de laquelle la transmittance devient inférieure de 10% à sa valeur à 10°C. Les résultats obtenus pour diverses concentrations massiques, sont regroupés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

Concentration massique en solution aqueuse (%)	(OE) ₆ (OP) ₃₉ statistique Jeffamine M-2005; PM=2600	PolyN- isopropylacrylamide pNIPAM PM= 10 000
0,025	37°C	37°C
0,05	36°C	36°C
0,15	/	32°C
1	16°C	32°C

Dans les exemples ci-dessus, les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Haake RS150 équipé d'une géométrie cône/plan (35 mm, 2°) et d'un bain thermostaté afin de contrôler la température entre 5 et 80°C. Les mesures ont été effectuées dans le mode écoulement, à une vitesse de cisaillement imposée égale à 10 s⁻¹, en faisant varier la température de 20 à 40°C à la vitesse de 0,5°C/min.

Exemple 1 : Activité superficielle des polymères 1 et 2 comportant un squelette hydrosoluble et des greffons constitués par des unités à LCST

Les mesures de tensions superficielles (σ) ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre à anneau (Tensiomètre K12 de Krüss), équipé d'un bain thermostaté permettant d'ajuster la température entre 5°C et 80°C. Les solutions de polymères ont été préparées par simple dissolution sous agitation de la quantité adéquate de polymère à l'état de poudre dans l'eau, à la température ambiante, pour obtenir une concentration massique en polymère de 0,05 ou 0,1%.

Les mesures ont été faites à deux températures :

- 15°C, valeur inférieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2) aux concentrations de 0,05 et 0,1%,

5 - 38°C, valeur supérieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2) à ces concentrations.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

10

	Eau	Polymère 1	Polymère 2	Squelette PAA	Greffons du Polymère 1	Greffons du Polymère 2
σ (eau) mN/m à 15°C	73,5	/	/	/	/	/
σ (eau) mN/m à 38°C	69,5	/	/	/	/	/
σ (0,05%) mN/m à 15°C	/	45	44	55	41	35
σ (0,05%) mN/m à 38°C	/	36	38	51	Non mesurable car insoluble	Non mesurable car insoluble
σ (0,1%) mN/m à 15°C	/	45	42	/	/	/
σ (0,1%) mN/m à 38°C	/	35	36	/	/	/

Les concentrations sont données en pourcentages massiques.

15 Les résultats du tableau 3 montrent que l'on obtient un abaissement important de la tension superficielle de l'eau avec les polymères 1 et 2, celui-ci étant encore plus important au-dessus de la température de démixtion.

Exemple 2 : Formule moussante composée du Polymère 3 à une concentration massique de 0,3%, T = 25°C.

On prépare la mousse à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (5 grammes de solution dans des pilluliers de 10 ml) soumise à une agitation à l'aide d'un appareil DIAx 600 (Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence 10F).

A titre comparatif, on prépare des mousses de la même façon mais en utilisant uniquement a) le squelette hydrosoluble du polymère 3 dans l'eau, à une concentration massique de 0,15%, et b) les greffons à LCST dans l'eau à une concentration massique de 0,15%.

L'évolution de l'aspect macroscopique des mousses ainsi obtenues est suivie dans le temps ; le pouvoir moussant est d'autant plus grand que la hauteur de mousse est importante dans le récipient.

Dans le cas du polymère 3 à une concentration massique de 0,3%, on obtient une mousse importante qui n'évolue pratiquement pas après 1 heure ; elle se déstabilise légèrement au bout de 3 jours.

Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 3, à une concentration massique de 0,15%, la production de mousse est très faible, la mousse se déstabilise au bout de 30 minutes et disparaît complètement au bout de 3 jours. Dans le cas des greffons du polymère 3 à une concentration massique de 0,15%, on obtient une mousse qui disparaît complètement au bout de 15 minutes.

Ainsi, le polymère 3 présente des propriétés moussantes supérieures à celles du squelette

hydrosoluble ainsi qu'à celles des greffons à LCST. Les solutions aqueuses de Polymère 3 (à 0,3%) et de squelette PAA (à 0,15%) ayant la même viscosité ($\approx 0,5 \text{ Pa.s}$ pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1}),
5 la meilleure stabilité de la mousse obtenue avec le Polymère 3 par rapport celle contenant le squelette hydrosoluble n'est pas due à un effet d'épaisseur.

Exemple 3 : Formule moussante composée du Polymère 2 à
10 une concentration massique de 0,1%, T = 15°C et 38°C.

On prépare des mousses à partir d'une solution aqueuse du polymère 2 à 0,1% en masse (5 grammes de solution dans des pilluliers de 10 ml) soumise à une agitation à l'aide d'un appareil DIAx 600 (Heidolph)
15 pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence 10F).

On prépare de la même façon des mousses à partir d'une solution aqueuse comprenant 0,15% en masse du squelette hydrosoluble du polymère 2 et d'une solution aqueuse des greffons à LCST du polymère 2, à une concentration massique de 0,15%.

On suit dans le temps l'évolution de l'aspect macroscopique des mousses ainsi obtenues, à une température de 15°C et de 38°C, dans le cas du polymère 2 et à une température de 25°C dans le cas du squelette hydrosoluble et des greffons à LCST.

Dans le cas du polymère 2, on obtient à 15°C une mousse importante mais la hauteur de mousse diminue au bout de 30 minutes (50% de mousse en moins) et elle disparaît au bout de 2 heures. A 38°C, on obtient

également une mousse importante qui persiste 2 heures après (il reste 40% de mousse) et qui est toujours partiellement présente après 22 heures (25% de mousse reste encore).

5 Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 2, on obtient une très faible hauteur de mousse à 25°C et la mousse disparaît au bout de 5 minutes. Dans le cas des greffons à LCST, on obtient une mousse importante à 25°C, qui se déstabilise instantanément
10 (80% de mousse et 20% de liquide) puis de façon importante au bout de 30 minutes (seulement 15% de mousse reste) et jusqu'à disparaître après 2 heures.

Ainsi, le polymère 2 présente des propriétés moussantes supérieures à celle du squelette hydrosoluble et des greffons à LCST. Ce pouvoir moussant est observé sur une large gamme de températures et est amélioré lorsque la température devient supérieure à la température de démixtion des chaînes à LCST qui est de 36°C, à la concentration
20 massique de 0,15%. Cette amélioration du pouvoir moussant du polymère 2 de 15°C à 38°C n'est pas liée à un effet de gélification en température car les viscosités du polymère 2 en solution aqueuse à 0,1% sont les suivantes :

- 25 - viscosité à 15°C (10 s^{-1}) : 0,007 Pa.s ;
 - viscosité à 38°C (10 s^{-1}) : 0,005 Pa.s.

Exemple 4 : Activité interfaciale eau/huile des polymères 1 et 2 comprenant un squelette hydrosoluble et des greffons à LCST

Les mesures de tensions interfaciales (σ) sont effectuées à l'aide d'un tensiomètre à profil de goutte (Tensiomètre G10 de Krüss), équipé d'un bain thermostaté permettant d'ajuster la température entre 5°C et 80°C. Les solutions de polymères ont été préparées par simple dissolution sous agitation de la quantité adéquate de polymère à l'état de poudre dans l'eau, à la température ambiante pour obtenir des concentrations massiques en polymère de 0,05% ou 0,1%. Les mesures ont été effectuées à une interface eau/huile de Parléam, à deux températures :

- 15°C, valeur inférieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2),
- 38°C, valeur supérieure à la température de démixtion des greffons à LCST (Polymères 1 et 2).

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

	Eau	Polymère 1	Polymère 2	Squelette PAA	Greffons du Polymère 1	Greffons du Polymère 2
σ (eau) mN/m à 15°C	40	/	/	/	/	/
σ (eau) mN/m à 38°C	39	/	/	/	/	/
σ (0,05%) mN/m à 15°C	/	/	/	39	9	8
σ (0,05%) mN/m à 38°C	/	/	/	38	Non mesurable car insoluble	Non mesurable car insoluble
σ (0,1%) mN/m à 15°C	/	15	18	/	/	/
σ (0,1%) mN/m à 38°C	/	10	15	/	/	/

5 Les concentrations sont données en pourcentages massiques dans la phase aqueuse.

Les résultats du tableau 4 montrent que la tension interfaciale de l'eau en présence des polymères 1 et 2 est abaissée de 25 ou 22 mM/m à 15°C et de 29 à 24 mM/m 10 à 38°C dans le cas de solutions des polymères 1 et 2 à 0,1% en masse.

Exemple 5 : Emulsion contenant le Polymère 3 à une concentration massique dans la phase aqueuse de 0,3%, 15 T = 25°C.

On prépare l'émulsion à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (4,8 g) et d'huile de Parléam (1,2 g), et on soumet le mélange à une agitation à l'aide d'un appareil DIAx 600

(Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (référence F10). L'émulsification est réalisée dans des pilluliers de volume 10 ml. La 5 fraction massique en huile de Parléam a été fixée à 20%.

On prépare de la même façon des émulsions à partir d'une solution aqueuse du squelette hydrosoluble du polymère 3 à une concentration massique de 0,15%, et 10 d'une solution aqueuse des greffons à LCST du polymère 3, à une concentration massique de 0,15%.

L'évolution de l'aspect macroscopique des émulsions est suivie dans le temps ; le pouvoir émulsionnant est d'autant plus grand que la hauteur de 15 la phase émulsionnée est importante.

Dans le cas du polymère 3 à 0,3% en masse, à 25°C, l'ensemble de la composition est émulsionné et reste stable pendant 64 jours. Dans le cas du squelette hydrosoluble du polymère 3 à 0,15% en masse, on obtient 20 une bonne hauteur d'émulsion mais celle-ci diminue après 64 jours.

Dans le cas des greffons à LCST du polymère 3, on obtient une hauteur d'émulsion plus faible et l'émulsion disparaît au bout de 52 heures.

25 Ainsi, le polymère 3 présente des propriétés émulsionnantes supérieures à celles du squelette hydrosoluble et des greffons à LCST. Les solutions aqueuses de Polymère 3 (à 0,3%) et de squelette PAA (à 0,15%) ayant la même viscosité ($\approx 0,5$ Pa.s pour une 30 vitesse de cisaillement de 10 s^{-1}), la meilleure stabilité de l'émulsion obtenue avec le polymère 3 par

rapport celle contenant le squelette hydrosoluble n'est pas due à un effet d'épaississement.

Exemple 6 : Emulsions contenant le Polymère 2, à une 5 concentration dans la phase aqueuse de 0,3% (en masse), T = 15°C et 38°C.

On prépare les émulsions à partir d'une solution aqueuse du polymère 3 à 0,3% en masse (4,8 g) et d'huile de Parléam (1,2 g) ; on soumet le mélange à une 10 agitation à l'aide d'un appareil DIAx 600 (Heidolph) pendant 5 minutes à 8000 RPM, puis pendant 1 minute à 13500 RPM. L'axe utilisé a un diamètre extérieur de 10 mm (Référence 10F). L'émulsification est réalisée dans des pilluliers de volume 10 ml. La fraction 15 massique en huile de Parléam a été fixée à 20%.

L'évolution de l'aspect macroscopique des émulsions est suivie dans le temps ; le pouvoir émulsionnant est d'autant plus grand que la hauteur de la phase émulsionnée est importante.

20 A 15°C, l'ensemble du volume est initialement émulsionné pour le polymère 2 et la hauteur de la phase émulsionnée disparaît de moitié après 63 jours.

A 38°C, l'émulsion obtenue avec le polymère 2 est également très importante, et elle reste stable pendant 25 63 jours.

Ainsi, le polymère 2 présente des propriétés d'émulsification sur une large gamme de températures et son pouvoir émulsionnant est amélioré lorsque la température devient supérieure à la température de 30 démixtion des chaînes à LCST (32°C pour une concentration de 0,3%). Cette amélioration n'est pas

liée à un effet de gélification en température car les viscosités du polymère 2 en solution aqueuse à 0,3% sont les suivantes :

- viscosité à 15°C (10 s^{-1}) : 0,12 Pa.s,
- 5 - viscosité à 38°C (10 s^{-1}) : 0,12 Pa.s.

On décrit ci-après des exemples de compositions cosmétiques sous forme de mousse ou d'émulsion.

10 **Exemple 7 : Composition moussante fluide**

Glycérine	5 % en poids
Polymère 3	0,3 % en poids
Conservateur	0,4 % en poids
Ethylène diamine tétraacétate de sodium	0,2 % en poids
15 Eau déminéralisée	94,1 % en poids

Cette composition moussante est obtenue par dissolution du polymère 3 sous forme de poudre dans l'eau déminéralisée sous agitation à la température ambiante pendant 3 heures ; les autres constituants 20 sont alors introduits dans cette solution et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes.

La formule obtenue est une composition moussante fluide pouvant être utilisée de 5°C à 60°C.

25 **Exemple 8 : Lait pour le corps**

Ce lait contient une phase huileuse et une phase aqueuse ayant les compositions suivantes :

Phase huileuse

Huile de Parléam	9% en poids du lait
30 Cyclodiméthylsiloxane	6% en poids du lait

Phase aqueuse

Polymère 3	0,3% en poids du lait
Conservateur	0,2% en poids du lait
Eau déminéralisée	84,5% en poids du lait

5 La phase aqueuse est obtenue par dissolution du Polymère 3 sous forme de poudre dans l'eau déminéralisée et le conservateur sous agitation pendant 3 heures. La phase huile est alors introduite lentement dans la phase aqueuse sous agitation à l'aide d'un
10 mélangeur de type Moritz à la vitesse de 4000 RPM pendant 20 minutes.

La formule obtenue est une émulsion ayant une belle texture fluide et aqueuse.

REFERENCES

- [1] D. HOURDET et al., Polymer, 1994, vol. 35,
n°12, pages 2624-2630;
- 5 [2] F. L'ALLORET et al., Coll. Polym. Sci., 1995,
vol. 273, n°12, pages 1163-1173,;
- [3] F. L'ALLORET, Revue de l'Institut Français du
Pétrole, 1997, vol. 52, n°2, pages 117-128;
- [4] EP-A-0 583 814 ;
- 10 [5] EP-A-0 629 649 ;
- [6] WO-A-95/24430 ;
- [7] US-A-5,939,485,
- [8] WO-A-97/00275,
- [9] WO-A-98/48768,
- 15 [10] WO-A-00/35961
- [11] EP-A-566 438
- [12] FR-A-2 739 556

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST 5 présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour abaisser la tension superficielle ou la tension interfaciale de l'eau.

10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 15 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% dans la gamme de température allant 15 de 5 à 80°C.

3. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'abaissement de la tension superficielle ou de la tension interfaciale de l'eau est d'au moins 20 20 mN/m pour une concentration massique en polymère dans l'eau de 0,1% lorsque la température est supérieure à la température de démixtion des unités à LCST à cette concentration.

25 4. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour fabriquer une mousse.

5. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau,
5 pour fabriquer une mousse comprenant de plus un tensioactif moussant à une concentration massique égale ou inférieure à 5%.

6. Utilisation d'un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau, pour fabriquer une émulsion sans tensioactif émulsionnant additionnel ou contenant un tensioactif
15 émulsionnant additionnel à une concentration massique égale ou inférieure à 1%.

7. Composition moussante comprenant une phase aqueuse contenant un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

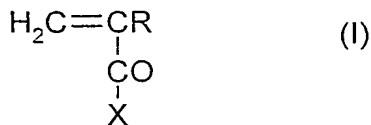
8. Composition moussante selon la revendication 7, dans laquelle le polymère se présente sous la forme d'un polymère séquencé (ou blocs) comprenant des unités hydrosolubles alternées avec des unités à LCST, ou sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles et est porteur de greffons
25 constitués d'unités à LCST, cette structure pouvant être partiellement réticulée, ou encore sous la forme
30

d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités à LCST et est porteur de greffons constitués d'unités hydrosolubles, cette structure pouvant être partiellement réticulée.

5

9. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans laquelle les unités hydrosolubles sont obtenues par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère choisi parmi :

- 10 - l'acide (méth)acrylique ;
 - les monomères vinyliques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 15 - R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇, et
 - X est choisi parmi :
 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 20 éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement sulfonique (-SO₃⁻), sulfate (-SO₄⁻), phosphate (-PO₄H₂) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire (-NH₂) ; amine secondaire (-NHR₁) , tertiaire (-NR₁R₂) ou quaternaire
 25 (-N⁺R₁R₂R₃) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R' + R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 7 ; et

- les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_4$ et $-\text{NR}_4\text{R}_5$ dans lesquels R_4 et R_5 sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone,
- 5 sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de $\text{R}_4 + \text{R}_5$ ne dépasse pas 7, lesdits R_4 et R_5 étant éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy ($-\text{OH}$) ; sulfonique ($-\text{SO}_3^-$) ; sulfate ($-\text{SO}_4^-$) ; phosphate ($-\text{PO}_4\text{H}_2$) ; amine primaire ($-\text{NH}_2$) ; amine secondaire (NHR_1) , tertiaire ($-\text{NR}_1\text{R}_2$) et/ou quaternaire ($-\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$) avec R_1 , R_2 et R_3 étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve
- 10 que la somme des atomes de carbone de $\text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ ne dépasse pas 7 ;
- 15 - l'anhydride maléique ;
- 20 - l'acide itaconique ;
- 25 - l'alcool vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOH}$;
- l'acétate de vinyle de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$;
- les N-vinyllactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;
- les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}_6$ dans laquelle R_6 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- 30 - les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et
- la vinylacétamide.

10. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans laquelle les unités hydrosolubles sont constituées en tout ou en partie d'un ou plusieurs des composants suivants :

- 5 - les polyuréthannes hydrosolubles,
- la gomme de xanthane,
- les alginates et leurs dérivés tels que l'alginate de propylèneglycol,
- les dérivés de cellulose et notamment la
- 10 carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose quaternisée,
- les galactomannanes et leurs dérivés tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar,
- 15 l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, et le chlorure de guar hydroxypropyl triméthyl ammonium, et
- la polyéthylène-imine.

20 11. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans laquelle les unités hydrosolubles ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé, ou une masse molaire allant de 500 g/mole à 25 100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou lorsqu'elles constituent les greffons d'un polymère greffé.

30 12. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à

LCST sont constituées d'un ou plusieurs des polymères suivants :

- les polyéthers tels que le polyoxyde d'éthylène (POE), le polyoxyde de propylène (POP), et les 5 copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),
- les polyvinylméthyléthers,
- les dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide tels que le poly N-isopropyl acrylamide, 10 le poly N-éthyl acrylamide et les copolymères de N-isopropyl acrylamide ou de N-éthyl acrylamide et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la 15 vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle ; et
- le polyvinylcaprolactame et les copolymères de 20 vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses 25 dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

13. Composition moussante selon l'une quelconque 30 des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à LCST sont constituées de poly oxydes de propylène de

formule $(\text{POP})_n$ avec n étant un nombre entier de 10 à 50, ou copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :

5 $(\text{OE})_m (\text{OP})_n$

dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

10 14. Composition moussante selon la revendication 13, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence de 1 500 à 4 000 g/mole.

15 15. Composition moussante selon la revendication 12, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par le poly-N-isopropylamide ou le poly-N-éthylacrylamide ou un copolymère de N-isopropylacrylamide ou de N-éthylacrylamide et d'un 20 monomère répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la 25 vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

30 16. Composition moussante selon la revendication 15, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST

est de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

17. Composition moussante selon l'une quelconque
5 des revendications 7 à 11, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par un polyvinylcaprolactame ou un copolymère de vinylcaprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi
10 l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de
15 vinyle.

18. Composition moussante selon la revendication
17, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à
20 50 000 g/mole.

19. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 18, dans laquelle la proportion massique des unités à LCST du polymère est de 5 à 70%,
25 de préférence de 20 à 65% et mieux encore de 30 à 60%, par rapport au polymère.

20. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 19, dans laquelle la température
30 de démixtion des unités à LCST est de 5 à 40°C, pour

une concentration massique des unités à LCST dans l'eau de 1%.

21. Composition moussante selon l'une quelconque
5 des revendications 7 à 20, dans laquelle la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est égale ou inférieure à 5%, de préférence de 0,01 à 5%.

10 22. Composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 21, dans laquelle la phase aqueuse comprend en outre un tensioactif moussant à une concentration massique ne dépassant pas 5%.

15 23. Emulsion huile-dans-eau comprenant une phase aqueuse et une phase huileuse dispersée dans la phase aqueuse, dans laquelle la phase aqueuse comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau 20 une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

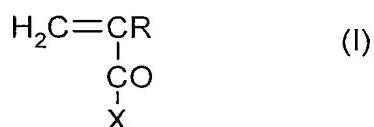
25 24. Emulsion eau-dans huile-dans eau comprenant une émulsion eau-dans huile dispersée dans une phase aqueuse externe, dans laquelle la phase aqueuse externe comprend un polymère comprenant des unités hydrosolubles et des unités à LCST, les unités à LCST présentant dans l'eau une température de démixtion de 5 à 40°C à une concentration massique de 1% dans l'eau.

25. Emulsion selon la revendication 23 ou 24, dans laquelle le polymère se présente sous la forme d'un polymère séquencé (ou blocs) comprenant des unités hydrosolubles alternées avec des unités à LCST, ou sous 5 la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités hydrosolubles et est porteur de greffons constitués d'unités à LCST, cette structure pouvant être partiellement réticulée, ou encore sous la forme d'un polymère greffé dont le squelette est formé d'unités à LCST et est porteur de greffons constitués d'unités hydrosolubles, cette structure pouvant être 10 partiellement réticulée.

26. Emulsion selon l'une quelconque des 15 revendications 23 à 25, dans laquelle les unités hydrosolubles sont obtenues par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère choisi parmi :

- l'acide (méth)acrylique ;
- les monomères vinyliques de formule (I) suivante :

20



dans laquelle :

- R est choisi parmi H, -CH₃, -C₂H₅ ou -C₃H₇, et
 - X est choisi parmi :
- 25 - les oxydes d'alkyle de type -OR' où R' est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor); un groupement

sulfonique ($-SO_3^-$), sulfate ($-SO_4^-$), phosphate ($-PO_4H_2$) ; hydroxy (-OH) ; amine primaire ($-NH_2$) ; amine secondaire ($-NHR_1$) , tertiaire ($-NR_1R_2$) ou quaternaire ($-N^+R_1R_2R_3$) avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre,

5 un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₄ + R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 7 ; et

10 - les groupements $-NH_2$, $-NHR_4$ et $-NR'R_5$ dans lesquels R₄ et R₅ sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que le nombre total d'atomes de carbone de R₄ + R₅ ne dépasse pas 7, lesdits R₄ et R₅ étant

15 éventuellement substitués par un atome d'halogène (iode, brome, chlore, fluor) ; un groupement hydroxy (-OH) ; sulfonique ($-SO_3^-$) ; sulfate ($-SO_4^-$) ; phosphate ($-PO_4H_2$) ; amine primaire ($-NH_2$) ; amine secondaire (NHR₁) , tertiaire ($-NR_1R_2$) et/ou quaternaire ($-N^+R_1R_2R_3$)

20 avec R₁, R₂ et R₃ étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant 1 à 6 atomes de carbone, sous réserve que la somme des atomes de carbone de R₄ + R₅ + R₁ + R₂ + R₃ ne dépasse pas 7 ;

25 - l'anhydride maléique ;

- l'acide itaconique ;

- l'alcool vinylique de formule CH₂=CHOH ;

- l'acétate de vinyle de formule CH₂=CH-OCOCH₃ ;

30 - les N-vinylactames tels que la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame et la N-butyrolactame ;

- les vinyléthers de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ dans laquelle R_6 est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
 - les dérivés hydrosolubles du styrène, notamment le
- 5 styrène sulfonate ;
- le chlorure de diméthyldiallyl ammonium ; et
 - la vinylacétamide.

27. Emulsion selon l'une quelconque des
10 revendications 23 à 25, dans laquelle les unités hydrosolubles sont constituées en tout ou en partie d'un ou plusieurs des composants suivants :

- les polyuréthannes hydrosolubles,
- la gomme de xanthane,
- 15 les alginates et leurs dérivés tels que l'alginate de propyléneglycol,
- les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose
20 quaternisée,
- les galactomannanes et leurs dérivés tels que la gomme Konjac, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium, et le chlorure de guar
25 hydroxypropyl triméthyl ammonium, et
- la polyéthylène-imine.

28. Emulsion selon l'une quelconque des
revendications 23 à 27, dans laquelle les unités
30 hydrosolubles ont une masse molaire allant de 1 000 g/mole à 5 000 000 g/mole lorsqu'elles

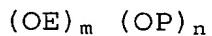
constituent le squelette hydrosoluble d'un polymère greffé, ou une masse molaire allant de 500 g/mole à 100 000 g/mole lorsqu'elles constituent un bloc d'un polymère multiblocs ou lorsqu'elles constituent les 5 greffons d'un polymère greffé.

29. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées d'un ou plusieurs des polymères suivants :

- les polyéthers tels que le polyoxyde d'éthylène (POE), le polyoxyde de propylène (POP), et les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde de propylène (OP),
- 15 - les polyvinylméthyléthers,
- les dérivés polymériques N-substitués de l'acrylamide tels que le poly N-isopropyl acrylamide, le poly N-éthyl acrylamide et les copolymères de N-isopropyl acrylamide ou de N-éthyl acrylamide et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la 25 vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle ; et
- le polyvinylcaprolactame et les copolymères de vinyl caprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou 30 d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et

ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

5 30. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées de poly oxyde de propylène de formule $(\text{POP})_n$, n étant un nombre entier de 10 à 50, ou de copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène (OE) et 10 d'oxyde de propylène (OP), représentés par la formule :



dans laquelle m est un nombre entier allant de 1 à 40, de préférence de 2 à 20, et n est un nombre entier allant de 10 à 60, de préférence de 20 à 50.

15

31. Emulsion selon la revendication 30, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 500 à 5 300 g/mole, de préférence de 1 500 à 4 000 g/mole.

20

32. Emulsion selon la revendication 29, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par le poly-N-isopropylacrylamide ou le poly-N-éthylacrylamide, ou un copolymère de N-isopropylamide ou de N-éthylacrylamide et d'un monomère répondant à la 25 formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de 30 vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

33. Emulsion selon la revendication 32, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 g/mole à 500 000 g/mole, de préférence de 2 000 à 5 50 000 g/mole.

34. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle les unités à LCST sont constituées par un polyvinylcaprolactame ou un copolymère de vinylcaprolactame et d'un monomère vinylique répondant à la formule (I) donnée dans la revendication 9, ou d'un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, la vinylpyrrolidone, le styrène et ses dérivés, le chlorure de diméthyldiallyl ammonium, la vinylacétamide, l'alcool vinylique, l'acétate de vinyle, les vinyléthers et les dérivés de l'acétate de vinyle.

35. Emulsion selon la revendication 34, dans laquelle la masse molaire des unités à LCST est de 1 000 à 500 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 50 000 g/mole.

36. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 35, dans laquelle la proportion massique des unités à LCST du polymère est de 5 à 70%, de préférence de 20 à 65% et mieux encore de 30 à 60%, par rapport au polymère.

37. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 36, dans laquelle la température de démixtion des unités à LCST est de 5 à 40°C pour une concentration massique des unités à LCST dans l'eau de 5 1%.

38. Emulsion selon l'une quelconque des revendication 23 à 37, dans laquelle la concentration massique en polymère de la phase aqueuse est inférieure 10 ou égale à 5%, de préférence de 0,01 à 5%.

39. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 38, dans laquelle la phase aqueuse comprend en outre un tensioactif émulsifiant à une 15 concentration ne dépassant pas 1%.

40. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 23 à 39, comprenant de plus un agent gélifiant.

20

41. Utilisation cosmétique de la composition moussante selon l'une quelconque des revendications 7 à 22, pour le nettoyage et/ou le démaquillage de la peau, y compris le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les 25 cils, les sourcils, les yeux, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

42. Utilisation cosmétique d'une émulsion 30 cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 40, pour le traitement, le soin, la protection et/ou

le maquillage de la peau du visage et/ou du corps, des muqueuses (lèvres), du cuir chevelu et/ou des fibres kératiniques.

5 43. Procédé cosmétique de nettoyage et/ou de démaquillage de la peau, du cuir chevelu et/ou des cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique la composition de l'invention, sur la peau, sur le cuir chevelu et/ou sur les cheveux, en présence d'eau, et
10 qu'on élimine la mousse formée et les résidus de salissure par rinçage à l'eau.'

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C de Internationale No
PCT/FR 02/00100

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L101/00 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L C08G A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 29487 A (EMERSON HEATHER L ;MCKINNEY GEORGE W III (US); ORKISZ MICHAL (US);) 9 juillet 1998 (1998-07-09) ---	
A	DURAND A ET AL: "Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 40, no. 17, août 1999 (1999-08), pages 4941-4951, XP004164960 ISSN: 0032-3861 ---	
A	WO 99 27924 A (GALDERMA SA ;BERGER ALVIN (CH); JOMARD ANDRE (FR)) 10 juin 1999 (1999-06-10) ---	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt International ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 mai 2002	03/06/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document Internationale No
PCT/FR 02/00100

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 159 457 A (MOUGIN NATHALIE) 12 décembre 2000 (2000-12-12) ----	
A	WO 97 00275 A (MCKINNEY GEORGE W III ;ORKISZ MICHAL (US); TIMM MARY J (US); BROMB) 3 janvier 1997 (1997-01-03) cité dans la demande ----	
A	WO 95 24430 A (ALCON LAB INC ;UNIV WASHINGTON (US)) 14 septembre 1995 (1995-09-14) cité dans la demande ----	
A	US 5 939 485 A (BROMBERG LEV ET AL) 17 août 1999 (1999-08-17) cité dans la demande ----	
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21 décembre 1994 (1994-12-21) cité dans la demande ----	
A	EP 0 583 814 A (PUMPTECH NV) 23 février 1994 (1994-02-23) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D1 — de Internationale No
PCT/FR 02/00100

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9829487	A 09-07-1998	AU 5906898 A WO 9829487 A1	31-07-1998 09-07-1998
WO 9927924	A 10-06-1999	EP 0919230 A1 AU 740443 B2 AU 1438699 A BR 9815418 A CA 2309304 A1 EP 1035846 A2 WO 9927924 A2 JP 2001524519 T US 6280755 B1	02-06-1999 01-11-2001 16-06-1999 25-09-2001 10-06-1999 20-09-2000 10-06-1999 04-12-2001 28-08-2001
US 6159457	A 12-12-2000	FR 2759286 A1 CA 2226423 A1 EP 0858795 A1 JP 10218728 A	14-08-1998 10-08-1998 19-08-1998 18-08-1998
WO 9700275	A 03-01-1997	US 5939485 A AU 6385796 A CA 2230727 A1 EP 0832151 A2 WO 9700275 A2 AU 5523996 A AU 5850196 A CA 2190255 A1 EP 0759709 A1 EP 0759710 A1 WO 9628056 A1 WO 9628057 A1	17-08-1999 15-01-1997 03-01-1997 01-04-1998 03-01-1997 02-10-1996 02-10-1996 19-09-1996 05-03-1997 05-03-1997 19-09-1996 19-09-1996
WO 9524430	A 14-09-1995	AT 206441 T AU 692852 B2 AU 2093295 A CA 2184814 A1 CN 1145080 A DE 69523044 D1 EP 0748342 A1 JP 10500148 T WO 9524430 A2	15-10-2001 18-06-1998 25-09-1995 14-09-1995 12-03-1997 08-11-2001 18-12-1996 06-01-1998 14-09-1995
US 5939485	A 17-08-1999	AU 5523996 A AU 5850196 A AU 6385796 A CA 2190255 A1 CA 2230727 A1 EP 0759709 A1 EP 0759710 A1 EP 0832151 A2 WO 9628056 A1 WO 9628057 A1 WO 9700275 A2	02-10-1996 02-10-1996 15-01-1997 19-09-1996 03-01-1997 05-03-1997 05-03-1997 01-04-1998 19-09-1996 19-09-1996 03-01-1997
EP 0629649	A 21-12-1994	FR 2706471 A1 EP 0629649 A1 NO 942257 A	23-12-1994 21-12-1994 19-12-1994
EP 0583814	A 23-02-1994	FR 2694939 A1	25-02-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D - le Internationale No

PCT/FR 02/00100

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0583814	A	CA	2105184 A1	21-02-1994
		DE	69321675 D1	26-11-1998
		DE	69321675 T2	11-03-1999
		DK	583814 T3	28-06-1999
		EP	0583814 A1	23-02-1994
		JP	6206954 A	26-07-1994
		NO	932955 A	21-02-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In onal Application No
PCT/FR 02/00100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L101/00 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 29487 A (EMERSON HEATHER L ;MCKINNEY GEORGE W III (US); ORKISZ MICHAL (US)); 9 July 1998 (1998-07-09) ---	
A	DURAND A ET AL: "Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly(N-isopropylacrylamide) side chains" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 40, no. 17, August 1999 (1999-08), pages 4941-4951, XP004164960 ISSN: 0032-3861 ---	
A	WO 99 27924 A (GALDERMA SA ;BERGER ALVIN (CH); JOMARD ANDRE (FR)) 10 June 1999 (1999-06-10) ---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2002

Date of mailing of the international search report

03/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In international Application No
PCT/FR 02/00100

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 159 457 A (MOUGIN NATHALIE) 12 December 2000 (2000-12-12)	
A	WO 97 00275 A (MCKINNEY GEORGE W III ;ORKISZ MICHAL (US); TIMM MARY J (US); BROMB) 3 January 1997 (1997-01-03) cited in the application	
A	WO 95 24430 A (ALCON LAB INC ;UNIV WASHINGTON (US)) 14 September 1995 (1995-09-14) cited in the application	
A	US 5 939 485 A (BROMBERG LEV ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) cited in the application	
A	EP 0 629 649 A (SOFITECH NV) 21 December 1994 (1994-12-21) cited in the application	
A	EP 0 583 814 A (PUMPTECH NV) 23 February 1994 (1994-02-23) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In - tional Application No

PCT/FR 02/00100

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9829487	A 09-07-1998	AU WO	5906898 A 9829487 A1	31-07-1998 09-07-1998
WO 9927924	A 10-06-1999	EP AU AU BR CA EP WO JP US	0919230 A1 740443 B2 1438699 A 9815418 A 2309304 A1 1035846 A2 9927924 A2 2001524519 T 6280755 B1	02-06-1999 01-11-2001 16-06-1999 25-09-2001 10-06-1999 20-09-2000 10-06-1999 04-12-2001 28-08-2001
US 6159457	A 12-12-2000	FR CA EP JP	2759286 A1 2226423 A1 0858795 A1 10218728 A	14-08-1998 10-08-1998 19-08-1998 18-08-1998
WO 9700275	A 03-01-1997	US AU CA EP WO AU AU CA EP EP WO WO	5939485 A 6385796 A 2230727 A1 0832151 A2 9700275 A2 5523996 A 5850196 A 2190255 A1 0759709 A1 0759710 A1 9628056 A1 9628057 A1	17-08-1999 15-01-1997 03-01-1997 01-04-1998 03-01-1997 02-10-1996 02-10-1996 19-09-1996 05-03-1997 05-03-1997 19-09-1996 19-09-1996
WO 9524430	A 14-09-1995	AT AU AU CA CN DE EP JP WO	206441 T 692852 B2 2093295 A 2184814 A1 1145080 A 69523044 D1 0748342 A1 10500148 T 9524430 A2	15-10-2001 18-06-1998 25-09-1995 14-09-1995 12-03-1997 08-11-2001 18-12-1996 06-01-1998 14-09-1995
US 5939485	A 17-08-1999	AU AU AU CA CA EP EP EP WO WO WO	5523996 A 5850196 A 6385796 A 2190255 A1 2230727 A1 0759709 A1 0759710 A1 0832151 A2 9628056 A1 9628057 A1 9700275 A2	02-10-1996 02-10-1996 15-01-1997 19-09-1996 03-01-1997 05-03-1997 05-03-1997 01-04-1998 19-09-1996 19-09-1996 03-01-1997
EP 0629649	A 21-12-1994	FR EP NO	2706471 A1 0629649 A1 942257 A	23-12-1994 21-12-1994 19-12-1994
EP 0583814	A 23-02-1994	FR	2694939 A1	25-02-1994

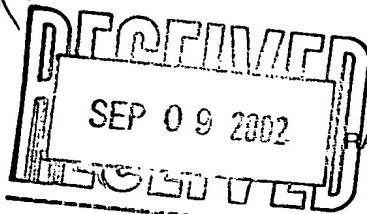
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

		International Application No		
		PCT/FR 02/00100		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0583814	A	CA DE DE DK EP JP NO	2105184 A1 69321675 D1 69321675 T2 583814 T3 0583814 A1 6206954 A 932955 A	21-02-1994 26-11-1998 11-03-1999 28-06-1999 23-02-1994 26-07-1994 21-02-1994

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire SP 18947 MDT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 02/ 00100	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 11/01/2002	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>)) 15/01/2001
Déposant L'OREAL		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
 - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
 - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUETE PCT

1/4

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

SP 18947 MDT

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.92 (mis à jour 01.03.2001)
0-5	Pétition	
	Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	SP 18947 MDT
I	Titre de l'invention	EMULSIONS ET COMPOSITIONS MOUSSANTES CONTENANT UN POLYMER COMPRENANT DES UNITES HYDROSOLUBLES ET DES UNITES LCST, NOTAMMENT POUR DES APPLICATIONS COSMETIQUES
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
II-4	Nom	L'OREAL
II-5	Adresse:	Société Anonyme 14 rue Royale F-75008 PARIS France
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
II-8	No. de téléphone	01 47 56 70 00
II-9	No de télécopieur:	01 47 56 73 88
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant et inventeur
III-1-2	Déposant pour	US seulement
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	L'ALLORET, Florence
III-1-5	Adresse:	43 rue Boussingault F-75013 PARIS France
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUETE PCT

2/4

SP 18947 MDT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

IV-1	Mandataire ; Représentant commun u adresse pour la correspondanc . La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	mandataire
IV-1-1		POULIN, Gérard
IV-1-2	Adresse:	c/o BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux F-75008 PARIS France
IV-1-3	No. de téléphone	01.53.83.94.00
IV-1-4	No de télécopieur:	01.45.63.83.33
IV-1-5	Courrier électronique:	brevets.patents@spi-brevatome-groupe.fr
V	Désignation d'Etats	
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT
V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

SP 18947 MDT

V-5	D'claration concernant les désignations de précaution Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.	
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure	
VI-1-1	Date de dépôt	15 janvier 2001 (15.01.2001)
VI-1-2	Numéro	01 00480
VI-1-3	Pays	FR
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche	
VII-2-1	Date	12 octobre 2001 (12.10.2001)
VII-2-2	Numéro	FA603671
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

IX	Bordereau	Nombre de feuilles	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	4	-
IX-2	Description	54	-
IX-3	Revendications	17	-
IX-4	Abrégé	1	EZABST00.TXT
IX-5	Dessins	0	-
IX-7	TOTAL	76	
	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	✓	-
IX-13	Document(s) de priorité	Elément(s) VI-1	-
IX-17	Disquette PCT-EASY	-	Disquette
IX-18	Autre (préciser):	LISTE DES MANDATAIRES BREVALEX	-
IX-19	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé		
IX-20	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun		
X-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	POULIN, Gérard	

RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

SP 18947 MDT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

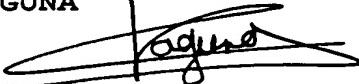
0	Réserve à l' office récepteur Demande internationale No.			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.92 (mis à jour 01.03.2001)		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	SP 18947 MDT		
2	Déposant	L'OREAL, et al.		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant total des taxes/multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	⇒	60.98	
12-2	Taxe de recherche S	⇒	945	
12-3	Taxe internationale Taxe de base (30 premières feuilles) b1		444	
12-4	Feuilles suivantes	46		
12-5	Montant additionnel (X)	10		
12-6	Montant total additionnel b2	460		
12-7	b1 + b2 = B	904		
12-8	Taxes de désignation Nombre de désignations indiquées dans la demande internationale	90		
12-9	Nombre de taxes de désignation dues (maximum 6)	6		
12-10	Montant de la taxe de désignation (X)	96		
12-11	Montant total des taxes de désignation D	576		
12-12	Réduction de taxe PCT-EASY R	-137		
12-13	Montant total de la taxe internationale (B+D-R) I	⇒	1 343	
12-17	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P)	⇒	2 348.98	
12-19	Mode de paiement	autorisation de débiter un compte de dépôt		
12-20	Instructions concernant le compte de dépôt L'office récepteur:	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)		
12-20-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus.	✓		
12-20-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.	✓		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/2
PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

SP 18947 MDT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 11.01.2002 11:54:03 AM

12-21	Compte de dépôt No.	714
12-22	Date	11 janvier 2002 (11.01.2002)
12-23	Nom et signature	J. LAGUNA 

MESSAGES DE VALIDATION ET REMARQUES

13-2-1	Messages de validation Requête	Vert? Le titre de l'invention doit être bref et précis. Prière de vérifier.
13-2-7	Messages de validation Bordereau	Jaune! Le pouvoir ou une copie du pouvoir général devra être fourni à moins que tous les déposants signent la requête.
		Vert? La demande internationale ne contient pas de dessins. Prière de vérifier.
13-2-9	Messages de validation Paiement	Vert? Prière de vérifier que vous avez bien un compte de dépôt auprès de l'office récepteur.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

10/06/2002

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année)

02 décembre 2002 (02.12.02)

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Demande internationale no

PCT/FR02/00100

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
 SP 18947 MDT

Date du dépôt international (jour/mois/année)

11 janvier 2002 (11.01.02)

Date de priorité (jour/mois/année)
 15 janvier 2001 (15.01.01)

Déposant

L'ALLORET, Florence

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

22 juillet 2002 (22.07.02)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse

no de télecopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Olivia TEFY

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SP 18947 MDT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/FR02/00100	International filing date (day/month/year) 11 January 2002 (11.01.02)	Priority date (day/month/year) 15 January 2001 (15.01.01)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 101/00		
Applicant L'OREAL		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 2 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 July 2002 (22.07.02)	Date of completion of this report 07 August 2002 (07.08.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/FR02/00100

I. Basis of the report

The basis of international preliminary examination report is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in the claims meets the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. it appears to be novel and to involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)